

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. April 2005 (14.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/033034 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 21/00**,
A01N 59/16, C03C 3/087, 10/00, 12/00 // (A01N 59/16,
59:16, 25:34)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010923

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. September 2004 (30.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 45 815.8 30. September 2003 (30.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122
Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FECHNER, Jörg, Hin-
rich** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE).
ZIMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim
(DE). **DRAPP, Bernd** [DE/DE]; Sertoriusring 281, 55126
Mainz (DE). **THOMA, Frank** [DE/DE]; Freiligrathstrasse
19, 65428 Rüsselsheim (DE).

(74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10,
89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL GLASS SURFACES OF GLASS POWDERS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE GLASOBERFLÄCHEN VON GLASPULVERN

(57) Abstract: The invention relates to a water-insoluble silicate glass powder comprising glass particles that have the following composition (in wt. % on an oxide basis): SiO₂ 20-80; Na₂O 5-30; K₂O 0-5; P₂O₅ 0-15; B₂O₃ 0-10; CaO 4-30; MgO 0-8; Al₂O₃ 0-7; Fe₂O₃ 0-2; and common quantities of standard refining agents. The invention is characterized in that the glass particles contain at least one of the components ZnO, AgO, CuO, CeO₂, GeO₂, and TeO₂, said components being concentrated in the subsurface of the glass particles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein wasserunlösliches Silikatglaspulver, wobei das Silikatglaspulver Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist: SiO₂ 20 - 80 Na₂O 5 - 30 K₂O 0 - 5 P₂O₅ -15 B₂O₃ 0 - 10 CaO 4 - 30 MgO 0 - 8 Al₂O₃ 0 - 7 Fe₂O₃ 0 - 2 sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Glaspartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten ZnO AgO CuO CeO₂ GeO₂ TeO₂ enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen der Glaspartikel angereichert sind.

WO 2005/033034 A1

Antimikrobielle Glasoberflächen von Glaspulvern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen von weitgehend inerten Glaspulvern und Glaskeramikpulvern.

5

Die antimikrobielle Wirkung von Silberionen ist gut bekannt und wird in unterschiedlichen Bereichen wie z. B. bei der Wasseraufbereitung (AgCl) oder im medizinischen Bereich eingesetzt. Silber wird hierbei für den Menschen als weitgehend unbedenklich eingestuft.

10

Silberhaltige Glaspulver werden z. B. in einer Reihe von Schriften als anorganische Biozide beschrieben. Hierbei handelt es sich in der Regel um Gläser mit geringer hydrolytischer Beständigkeit. Die Gläser neigen dazu sich zumindest teilweise in wässrigen Systemen aufzulösen oder aber sehr stark Ionen abzugeben.

15

So werden in US 5,290,544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen SiO_2 und sehr hohen B_2O_3 bzw. hohen P_2O_5 -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei frei werdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell.

20

Auch in JP-A-92178433A wird ein wasserlösliches Glaspulver mit $\text{SiO}_2 < 37$ Gew als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen >1 Gew-% beschrieben.

25

In US 6,143,318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung in Kombinationen mit Cu, Silber und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um wasserlösliche Gläser, die niedrige SiO_2 -Konzentrationen und sehr hohen P_2O_5 -Gehalte aufweisen.

30

Antimikrobielle silberhaltige Borosilikatgläser bzw. Borophosphatgläser werden in den Schriften JP 10218637, JP08245240, JP 07291654, JP 03146436 JP2000264674, JP2000203876 beschrieben.

- 5 Aus der WO 03/018495 sind wasserunlösliche Silikatglaspulver bekannt geworden, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Gemäß der WO 03/018495 wird unter dem Begriff wasserlöslich verstanden, dass ein Grundglas einer Glaszusammensetzung sich nicht in Wasser auflöst, sondern nur die Oberfläche reaktiv mit dem umgebenden Wasser Ionen austauscht.

10

Aus der DE 100 17 701, EP 1 170 264 sowie der EP 0 220 333 sind Zusammensetzungen und Herstellbedingungen für Glaskeramiken bekannt geworden. Der Offenbarungsgehalt dieser Schriften, insbesondere betreffend die Zusammensetzungen sowie die Herstellbedingungen werden vollumfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung mitaufgenommen.

15

Die antimikrobielle Wirkung der aus der WO 03/018495 bekannten Gläser ist für manche Anwendungen, beispielsweise eine fungizide Wirkung in Kunststoffen, nicht ausreichend.

20

Auch gemahlenen Glaskeramikpulver der Zusammensetzungen in den oben genannten Schriften zeigen, wenn man diese Glaskeramiken zu Glaspulvern mahlt eine nicht ausreichende antimikrobielle Wirkung.

25

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein wasserunlösliches Glaspulver, insbesondere ein Silikatglaspulver sowie ein Glaskeramikpulver zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine gegenüber herkömmlichen Glaskeramikpulvern und Silikatglaspulvern erhöhte antimikrobielle Wirkung auszeichnet sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Pulvers.

30

Erfindungsgemäß wird in einem ersten Aspekt die Aufgabe durch ein wasserlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gelöst, wobei das Silikatglaspulver Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO ₂	20 - 80
Na ₂ O	5 - 30
K ₂ O	0 - 5
P ₂ O ₅	0 - 15
B ₂ O ₃	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al ₂ O ₃	0 - 7
Fe ₂ O ₃	0 - 2

sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

- 5 Erfindungsgemäß enthalten die Glaspartikel wenigstens eine antimikrobielle Komponente, ausgewählt aus den Komponenten ZnO, AgO, CuO, CeO₂, GeO₂, TeO₂, in den oberflächennahen Bereichen der Glaspartikeln. Dies bedeutet, dass dort diese antimikrobiellen Komponenten angereichert sind und ihre Konzentration an der Oberfläche viel größer ist, als im Innern der Glaspartikel.

10

Das Glas enthält SiO₂ als Netzwerkbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 80 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so dass das Mahlen in wässrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist. Bei höheren Werten kann die Kristallisationsstabilität
15 abnehmen und die Verarbeitungstemperatur wird deutlich erhöht, so dass sich die Schmelz- und Heißformgebungseigenschaften verschlechtern.

- Na₂O wird als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst.
20 Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na₂O-Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere in Verbindung mit einer Abnahme des SiO₂-Anteils, zu beobachten.

25

P_2O_5 ist ein Netzwerkbildner und kann die Kristallisationsstabilität erhöhen. Die Konzentrationen sollten nicht oberhalb von 15 Gew.-% liegen, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Silikatglases zu stark abnimmt. P_2O_5 verbessert die Oberflächenreaktivität der Gläser.

5

Besonders bevorzugt sind Gläser, die bis auf Verunreinigungen frei von P_2O_5 sind. Diese Gläser zeichnen sich durch eine besonders hohe Beständigkeit aus.

10

CaO verbessert die chemische Beständigkeit, insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig, um eine Auflösung des Glases in wässrigen Medien zu verhindern.

K_2O -Zugaben begünstigen die Austauschbarkeit des Natriums bzw. Kalium kann selber gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden.

15

Die Menge an Al_2O_3 kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden. ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den antimikrobiellen Effekt unterstützen. Bei geringen SiO_2 -Gehalten erhöht es die Kristallisationsstabilität.

20

Um die antimikrobielle Wirkung des schwach antimikrobiellen Grundglases oder der Glaskeramik zu erhöhen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, nach Herstellung von Partikeln des Grundglases oder der Glaskeramik, diese Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel mit antimikrobiellen Ionen, beispielsweise den Ionen Ag, Cu, Ce, Ge, Te, Zn in einem separaten Verfahrensschritt antimikrobiell auszurüsten.

25

Durch die nachträgliche Ausrüstung mit antimikrobiellen Ionen zeigt die Oberfläche der so ausgerüsteten Glas- oder Glaskeramikpartikel gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide, auf jeden Fall eine biostatische Wirkung. Gegenüber höheren Lebewesen treten keinerlei schädigende Wirkungen auf. Die mit einer antimikrobiellen Oberfläche gemäß der Erfindung versehenen

30

Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel sind insbesondere im Lebensmittelbereich, Medizinbereich, Haushaltsbereich einsetzbar.

5 Die Herstellung einer antimikrobiellen Oberfläche der Glas- oder Glaskeramikpartikel kann in einer ersten Ausführungsform der Erfindung mittels Ionenaustausch in Salzbädern erfolgen.

10 Bei Gläsern oder Glaskeramiken, die Alkalien oder aber auch Erdalkalien enthalten sind, können durch Ionenaustausch in flüssigen Salzbädern bei Temperaturen beginnend bei der Schmelztemperatur der Salzbäder bis nahe T_g antimikrobiell wirkende Ionen wie Ag, Cu, Zn, Sn in die Oberfläche der Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel eindiffundiert werden.

15 Bei alkalifreien Gläsern oder Glaskeramiken können auch einfache Diffusionsprozesse zur Einlagerung in der Oberfläche führen. Dies führt überraschender Weise ebenfalls zu hinreichend antimikrobiellen Oberflächen.

20 Durch unterschiedliche Temperaturzyklen können unterschiedliche Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden.

Auch durch Rücktausch in Salzbädern ohne antimikrobielle Ionen, z. B. Na-Nitrat können spezifische Wirkungen hinsichtlich Langzeitwirkung und -stärke erreicht werden.

25 Durch Temperungen nach dem Ionenaustausch können die antimikrobiellen Metallionen von der Oberfläche in das Innere des Glases diffundieren und sozusagen „vergraben“ werden.

30 Die antimikrobielle Wirkung kann mit Farbwirkungen durch z. B. Silberkolloide oder ionische Absorption ergänzt werden.

Für bevorzugte Anwendungen wird der Prozess so geführt, dass keine Verfärbung des Glases stattfindet und eine möglichst große Transmission, bevorzugt im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleistet bleibt.

- 5 Spannungen durch unterschiedliche thermische Dehnung des ionenausgetauschten und des nicht ausgetauschten Glas können auftreten. Dies kann in einer vorteilhaften Ausführungsform genutzt werden um z. B. ein chemisch vorgespanntes Glas mit einer antimikrobiellen Oberfläche zu erhalten.
- 10 Um hinreichende antimikrobielle Effekte zu erzielen sind bei den erfindungsgemäßen Ionenaustauschverfahren sehr kurze Behandlungszeiten hinreichend. Die Behandlungszeiten können unter 60 min, unter 10 min oder unter 5 min liegen.
- 15 Auch die Behandlungstemperaturen können im Fall der Schmelzbäder zwischen Temperaturen von 50°C oberhalb von T_g der Gläser bis hinunter zu den Schmelztemperaturen der Salzbäder erfolgen.
- 20 Neben Schmelzbädern können auch Schmelzpasten, beispielsweise AgCl-AgNO₃ und/oder ZnCl₂ und/oder ZnNO₃-haltige Pasten aufgetragen oder eingebrannt werden. Aufgetragene Pasten können nach der Temperung problemlos abgebürstet werden.
- 25 Durch geeignetes Schmelzen und Temperaturführung kann z. B. an der Oberfläche eine Austauschrate von bis nahezu 100 % erreicht werden.
- 30 In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung können statt einer Oberflächenreaktion mit Salzschnmelzen auch temperaturgesteuerte Oberflächenreaktionen mit anorganischen oder organischen antimikrobiellen Metallverbindungen direkt oder in Lösungen oder Suspensionen durchgeführt werden.

Die durch die mit Hilfe der vorgenannten Verfahren mit einer antimikrobiellen, insbesondere auch biozid ausgerüsteten Oberfläche versehenen Glas- oder Glaskeramikpulver können Glas- oder Glaskeramikpulver mit Partikelgrößen unter 1µm bis hin zu Glaskügelchen mit mehreren Millimeter Durchmesser aufweisen.

5

Durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen, beispielsweise Temperaturzyklen, können unterschiedliche Tiefenprofile, d. h. Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden.

10

Entsprechend behandelte Pulver können in Fall-, Rohr- oder Batchöfen kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden

15

Alternativ kann eine antimikrobielle Ausführung des Glas- oder Glaskeramikpulvers mit Hilfe von Suspensionen erfolgen. Die eingesetzten Suspensionen können hierbei auch Festkörperpartikel wie antimikrobielle Gläser oder Keramiken enthalten, die im thermischen Prozess aufgesintert werden und bei genügend hoher Konzentration eine kompakte Oberflächenschicht ausbilden können.

20

Nanopartikel von z. B. TiO_2 , ZnO , CeO_2 in der Suspension, die zur antimikrobiellen Ausrüstung verwandt wird, können ebenfalls enthalten sein. Bevorzugt sind beispielsweise TiO_2 -Partikel zur Erzielung einer photokatalytisch aktiven Oberfläche, von der eine antimikrobielle Wirkung ausgeht. Auch bei Verwendung von ZnO -Nanopartikeln wird eine antimikrobielle Oberfläche erhalten.

25

Das Einbrennen der Schicht auf die Glaspulver kann durch herkömmliches Tempern in widerstands- oder gasbeheizten Öfen oder mit IR-Strahlungsheizung oder mit Hilfe von Laserstrahlung (z. B. CO_2 -Laser, Neodym YAG-Laser) erfolgen. Die Laserwellenlängen und Leistungen müssen entsprechend geeignet ausgewählt werden.

30

Neben dem Aufbringen der Metallverbindungen in Schmelzen, Lösungen und Suspensionen können auch Polymere z. B. in Form von Folien auf die Oberfläche

der Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel gebracht werden und dann durch thermische Aktivierung z. B. mittels Lasern, z. B. CO₂-Laser, falls notwendig auch ortsaufgelöst die Metallionen eindiffundiert und gegebenenfalls auch reduziert werden.

5

Mittels Laser oder anderen Strukturierungverfahren können auch definierte antimikrobielle Strukturen auf die Oberflächen aufgebracht werden. Diese können z. B. im Bereich der Biotechnologie eingesetzt werden.

10 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können wie zuvor beschrieben auch die Oberflächen von Glaskeramikpulvern mit einer antimikrobiellen Wirkung versehen werden.

15 Die Glaskeramikpulver können sowohl vor als auch nach der Keramisierung den Prozess zur antimikrobiellen Ausrüstung durchlaufen.

Als Glaskeramiken sind besonders bevorzugt solche, wie in der DE 100 17 701, der EP 1 170 264 oder der EP 0 220 333 beschrieben.

20 Insbesondere ist die Erfindung ohne Beschränkung hierauf für ein Glaskeramikpulver geeignet, wobei das Ausgangsglas die nachfolgende Zusammensetzung umfasst (in Gew-% auf Oxidbasis):

25	SiO ₂	55 – 69
	Al ₂ O ₃	19 – 25
	P ₂ O ₅	0 – 1,0
	TiO ₂	1,0 – 5,0
	ZrO ₂	0,5 – 2,5
30	Li ₂ O	3,0 – 4,0
	Na ₂ O	0 – 1,0
	K ₂ O	0 – 0,6
	Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 – 1,0
	MgO	0 – 1,5
35	CaO	0 – 0,5
	SrO	0 – 1,0

BaO	0 – 2,5
Σ CaO + SrO + BaO	0,2 – 3,0
ZnO	1,0 – 2,2

- 5 sowie gegebenenfalls Läutermittel wie As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 und/oder Sulfat bzw. Chlorid Verbindungen in üblichen Mengen.

Ganz besonders bevorzugt sind Ausgangsglaszusammensetzungen in nachfolgendem Zusammensetzungsbereich:

10

SiO_2	66 – 68
Al_2O_3	19 – 25
TiO_2	2,0 – 3,0
ZrO_2	1,0 – 2,5
15 Li_2O	3,0 – 4,0
Na_2O	0 – 1,0
K_2O	0 – 0,6
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2 – 1,0

20

MgO	0 – 1,5
CaO	0 – 0,5
SrO	0 – 1,0
BaO	0 – 1,0
ZnO	0 – 2,0

- 25 Durch Temperung bei 1000 – 1100°C für eine Haltezeit von 30 – 10 Minuten wird das kristallisierbare Glassystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, das vorzugsweise die oben angegebenen Zusammensetzung aufweist nach Herstellung eines Glasblockes zu einer Glaskeramik keramisiert.

- 30 Der keramisierte Glaskeramikblock wird z. B. mit einer antimikrobiellen Lösung gemahlen und das so erhaltene Glaskeramikpulver damit antimikrobielle ausgerüstet, wie unten anhand der Ausführungsbeispiele für Silicatgläser beschrieben.

Auf die Glas- oder Glaskeramikpartikel kann die in antimikrobiellen Ionen enthaltene Lösung auch aufgesprüht, gewalzt oder gedruckt werden.

5 Die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, können beispielsweise sein:

Ag-Chlorid
Ag-Nitrat
10 Ag-Oxid
Ag
Ag-organische Verbindungen
Ag-anorganische Verbindungen

15 Cu-Oxid
Zn-Oxid
Zn-Nitrat
Zn-Chlorid
Cu-, Zn-organische Verbindungen
20 Cu-, Zn-anorganische Verbindungen

sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw.
25 Suspension stabil sind.

Auch sind Kombinationen der antimikrobiellen Substanzen möglich.

30 Zinkverbindungen weisen gegenüber Ag-Verbindungen den Vorteil auf, dass sie nicht zu einer signifikanten Verfärbung der Glasoberflächen führen.

Unter Glas- oder Glaskeramikpartikeln werden Kugeln, Fasern, Granulat, Flakes etc. verstanden.

Bevorzugt kann die antimikrobielle Ausrüstung einer im Prinzip inerten Glasmasse auch beim Mischen bzw. Mahlen der Glasmasse zu Glaspartikeln erfolgen, beispielsweise indem man die im Wesentlichen inerte Glasmasse eines wasserunlöslichen Silikatglases nach dem Schmelzen in einer entsprechenden Lösung oder Suspension, z. B. in einer wässrigen Silbernitratlösung, mahlt und anschließend trocknet oder brennt, so dass eine mehr oder weniger feste Verbindung zwischen antimikrobiellen Substanzen und dem Trägerglas gebildet wird.

Bei Glaskeramiken kann eine antimikrobielle Ausrüstung ebenfalls dann erfolgen, wenn man den Glaskeramikblock zu Glaskeramikpulver mahlt bzw. mischt.

Das Trocknen kann z. B. in Form von Gefrier-, Mikrowellen- oder Ofentrocknung durchgeführt werden. Das Brennen kann z. B. kontinuierlich oder diskontinuierlich in Fallöfen, Gasöfen, Kammeröfen, Drehrohröfen, Mikrowellenöfen, Strahlungsöfen erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

In Tabelle 1 ist ein Beispiel für eine Glaszusammensetzung angegeben, die mit einer antimikrobiellen Oberfläche durch Ionenaustausch in der Lösung ausgerüstet wird.

Tabelle 1:

	Ausf 1
SiO ₂	71,2
Al ₂ O ₃	0,35
CaO	9,6
MgO	4,0
Fe ₂ O ₃	0,1
Na ₂ O	14,1
K ₂ O	0,05

Bei dem in Tabelle angegebenen Glas handelt es sich um ein Kalknatronglas, das die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung in Gew.-% aufweist.

Das in Tabelle 1 angegebene Glas wurde einmal in einer inerten Lösung, d. h. in Wasser, aufgemahlen. Dieses Glaspulver diene hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität als Vergleichsprobe.

Um die erhöhte antimikrobielle Wirkung durch die erfindungsgemäße antimikrobielle Ausrüstung nachzuweisen, wurde das Glas aus Tabelle 1 zum einen in einer Zinknitratlösung gemahlen und in einer weiteren Ausgestaltung in einer Silbernitratlösung.

Zunächst soll die Herstellung einer antimikrobiellen Ausrüstung mit Zink-Ionen beschrieben werden.

5 Hierzu wurden 200 g eines Glases gemäß Tabelle 1 in 100 g einer 5 %igen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben und für zwei Stunden in einem kleinen Mahlbehälter gemahlen bzw. gemischt.

Sodann wurde die erhaltene Lösung mit den Glaspartikeln für 19 Stunden im
Kühlofen bei 100°C getrocknet.

10

Die vorgetrocknete Probe wurde dann für 100 min bei 240°C gesintert, so dass die Zn-Ionen in die Oberfläche der Glasteilchen mit Alkaliionen austauschen bzw. eindiffundieren können.

15

Tabellarisch ist die Verfahrensführung in nachfolgender Tabelle 2 zusammengefasst.

Die mit einer antimikrobiellen Oberfläche umfassend Zn-Ionen ausgerüsteten Glaspartikel sind als Probe C gekennzeichnet.

20

Neben der Ausrüstung mit Zn wurden auch Glaspartikel mit Ag antimikrobiell ausgerüstet. Die Verfahrensführung hierfür ist in Tabelle 3 angegeben.

25

Hierfür wurde ein weitgehend inertes Glas mit einer Zusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 nach dem Schmelzen in einer AgNO_3 -Lösung gemahlen. Hierbei wurde eine Masse von 200 g des Glaspulvers zu 100 g 5%iger AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen. Dies betrifft Probe D. In Probe E wurden 200 g einer Glasmasse gemäß Tabelle 1, Ausgangsbeispiel 1, mit 10 g 5 %iger AgNO_3 -Lösung für zwei Stunden gemahlen. Bei Probe F wurden
30 200 g Glasmasse gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 zu 100 g 0,5 %iger AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen.

Bei Probe G wurden 200 g einer Glasmasse der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1, Ausführungsbeispiel 1 zu 10 g einer 0,5 %igen AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen.

5 Bei allen Proben D, E, F sowie G wurde nach dem Mahlen die Lösung umfassend die gemahlenen Glaspartikel für 19 Stunden bei 100°C vorgetrocknet, so dass im Wesentlichen das wässrige Lösungsmittel verdampfen konnte und daran anschließend für 100 min bei 240°C getrocknet bzw. gesintert.

10 In der Tabelle 4 geht die antimikrobielle Wirkung der unterschiedlichen Proben hervor.

Hierbei wurde die keimtötende Wirkung des Glaspulvers in unterschiedlichen Zusammensetzungen bei den Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas*
15 *aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger* untersucht.

Der Startwert bei 0 Stunden bezeichnet für sämtlichen Proben die Anzahl der Bakterien, die in das Nährmedium anfänglich hineingegeben wurden. Die Werte
20 bei 48 Stunden, 7 Tagen, 14 Tagen, 21 Tagen, 28 Tagen bezeichnen die Anzahl der Keime, die nach Zugabe des Silicatglaspulvers in einer Konzentration von 1 Gew.-% zur Nährlösung für die Probe A und 0,1 Gew.-% Glaspulver zur Nährlösung der Probe B aufgefunden wurden. Die Proben A und B beschreiben Silicatglaspulver, die nicht nachträglich antimikrobiell ausgerüstet wurden. Diese
25 Proben stellen die Vergleichsproben dar. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, zeigen die Vergleichsproben nur eine schwache antimikrobielle Wirkung.

Durch die nachträgliche Ausrüstung mit Zn oder Ag-Ionen wird die antimikrobielle Wirksamkeit wie nachfolgend beschrieben erhöht.

30

Der mittlere Partikeldurchmesser sämtlicher in Tabelle 4 angegebener Glaspulver betrug $4\ \mu\text{m}$.

Die Proben C.1 und C.2 bezeichnen Glaspulver, die mit einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gemäß Tabelle 2 Probe C behandelt wurden und in einer Konzentration von 1 Gew.-% für die Probe C.1 in eine Nährlösung gegeben wurden. Wie deutlich zu erkennen, wird für die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*,
5 *Staphylococcus aureus* eine antimikrobielle Wirkung festgestellt, da diese Bakterien nach 14 Tagen vollständig abgetötet waren, ergebend in der entsprechenden Tabelle einen Wert von 0.

10 Gibt man nur 0,1 Gew.-% eines Glaspulvers, das gemäß Probe 4 in Tabelle 2 mit dem antimikrobiellen Ion Zink ausgerüstet wurde, in die Nährlösung, so ist der antimikrobielle Effekt etwas schwächer, für die Bakterien *Escherichia coli* und *Pseudomonas aeruginosa* wird jedoch ebenfalls eine vollständige Keimabtötung, ergebend einen Wert von 0 in Tabelle 4 erreicht.

15 Wie aus Tabelle 4 für die Proben D.1 und D.2 hervorgeht, kann durch die Ausrüstung von weitgehend inerten Glaspulvern mit Ag-Ionen eine sehr starke keimabtötende Wirkung erreicht werden.

20 Probe D.1 beschreibt ein gemäß Tabelle 3, Probe D in einer 5 %igen AgNO_3 -Lösung ausgerüstetes Glaspulver. Dieses Glaspulver gemäß Probe D wurde in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% in eine Nährlösung umfassend die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger* gegeben.

25 Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen, wird bereits bei einer geringen Konzentration von nur 0,1 Gew.-% des antimikrobiellen Glaspulvers gemäß Probe D eine Keimabtötung für die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* nach 7 Tagen erreicht. Gibt man Probe D in einer Konzentration von 1,0 Gew.-% der Nährlösung zu, so kann die keimabtötende
30 Wirkung bereits nach 48 Stunden für alle untersuchten Bakterien nachgewiesen werden.

Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, sehr kostengünstig und in großer Menge herzustellende Kalknatrongläser, die zur Klasse der wasserunlöslichen Silikatgläser zählen, mit einer erhöhten antimikrobiellen Wirkung auszurüsten. Durch die nachträgliche antimikrobielle Ausrüstung ist es möglich, durch entsprechende Wahl der Konzentrationen, der Vortrocken- und der Temperbedingungen, die antimikrobielle Wirkung eines Glaspulvers gezielt einzustellen.

Tabelle 2: Bedingungen für ein mit Zn-Ionen ausgerüstetes Glaspulver gemäß

Tabelle 1

Probe	Glaspulver		Zn(NO ₃) ₂ -Lösung		mischen/ mahlen	vortrocknen		Tempern	
	Glas-Typ	Masse	Konz.	Masse	Zeit	Zeit	Temp.	Dauer	Temp.
C	Ausf.1	200g	5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C

Tabelle 3: Bedingungen für ein mit Ag-Ionen ausgerüstetes Glaspulver gemäß

Tabelle 1

Probe	Glaspulver		Ag(NO ₃)-Lösung		mischen/ mahlen	vortrocknen		Tempern	
	Glas-Typ	Masse	Konz.	Masse	Zeit	Zeit	Temp.	Dauer	Temp.
D	Ausf.1	200g	5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C
E	Ausf.1	200g	5%	10g	2h	19h	100°C	100min	240°C
F	Ausf.1	200g	0,5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C
G	Ausf.1	200g	0,5%	10g	2h	19h	100°C	100min	240°C

Tabelle 4: Keimtötende Wirkung verschiedener Glaspulverproben in Nährlösung
enthaltend Keime

Probe A:

- 5 mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Lösung: 1 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung , Vergleichsprobe ohne Silber

	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans	Aspergillus niger
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	500+	64,000 +	700 +	118,000 +	160,000 +
7 Tage	< 100 +	2,000 +	< 100 +	80,000 +	120,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	80,000 +	120,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	80,000 +	160,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	72,000 +	140,000 +

Probe B:

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Lösung: 0,1 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung,

5 Vergleichsprobe ohne Silber

	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans	Aspergillus niger
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	50,000 +	145,000 +	26,000 +	327,000 +	280,000 +
7 Tage	< 1 mill. +	136,000 +	1000 +	182,000 +	300,000 +
14 Tage	< 1 mill. +	218,000 +	100 +	100,000 +	300,000 +
21 Tage	5 mill. +	227,000 +	< 100 +	54,000 +	400,000 +
28 Tage	9 mill. +	309,000 +	0 -	48,000 +	400,000 +

Probe C.1 :

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des Glaspulvers: 1,0 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung, Probe mit Zink-Ionen gemäß Tabelle 2

5

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	< 100 +	< 100 +	< 100 +	500 +	100,000 +
7 Tage	0 -	0 -	< 100 +	< 100 +	80,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	400 +	26,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	100 +	26,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	< 100 +	18,000 +

Probe C.2

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 0,1 Gew.-%, Probe mit Zink-Ionen gemäß

5 Tabelle 2

	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans	Aspergillus niger
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	< 100 +	< 100 +	127,000 +	140,000 +
7 Tage	0 -	0 -	< 100 +	119,000 +	100,000 +
14 Tage	0 -	0 -	< 100 +	31,000 +	80,000 +
21 Tage	0 -	0 -	< 100 +	25,000 +	70,000 +
28 Tage	0 -	0 -	< 100 +	1.6 mill. +	100,000 +

Probe D.1 :

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 1,0 Gew.-%, Probe mit Silber-Ionen gemäß Tabelle 3

5

	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans	Aspergillus niger
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	0 -	< 100 +	< 100 +	80,000 +
7 Tage	0 -	0 -	0 -	2900 +	40,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	100 +	26,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	200 +	26,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	200 +	30,000 +

Probe D.2

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 0,1 Gew.-%, Probe mit Silber-Ionen gemäß

5 Tabelle 3

	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Staphylococcus aureus	Candida albicans	Aspergillus niger
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
7 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
14 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
21 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
28 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -

Patentansprüche

1. Wasserunlösliches Silikatglaspulver, wobei das Silikatglaspulver
Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis
aufweist:

SiO ₂	20 - 80
Na ₂ O	5 - 30
K ₂ O	0 - 5
P ₂ O ₅	0 - 15
B ₂ O ₃	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al ₂ O ₃	0 - 7
Fe ₂ O ₃	0 - 2

sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Glaspartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten

ZnO

AgO

CuO

CeO₂

GeO₂

TeO₂

enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen
der Glaspartikel angereichert sind.

2. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächennahen Bereiche die
Komponenten in einer Konzentration > 100 ppm und < 8 Gew.-% enthalten.

3. Wasserunlösliches antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO ₂	38 – 65
Na ₂ O	10 – 30
P ₂ O ₅	4 – 15
B ₂ O ₃	0 – 3
CaO	10 – 30

5

4. Wasserunlösliches antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

10

SiO ₂	50 - 80
Al ₂ O ₃	0 - 1
CaO	4 - 15
MgO	0 - 8
Fe ₂ O ₃	0 - 2
Na ₂ O	5 - 20
K ₂ O	0 - 2

5. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Partikel des Glaspulvers < 100 µm, < 50 µm, < 20 µm, vorzugsweise < 5 µm, besonders bevorzugt < 2 µm ist.

15

6. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel mit einer Größe < 5 µm durch Attritionsmahlung des Glases in Wasser erhalten werden können.

20

7. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen antimikrobiellen Silikatglaspulvern umfassend die nachfolgenden Schritte:

25

ein Silikatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

SiO ₂	20 - 80
Na ₂ O	5 - 30
K ₂ O	0 - 5
P ₂ O ₅	0 - 15
B ₂ O ₃	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al ₂ O ₃	0 - 7
Fe ₂ O ₃	0 - 2

- 5 sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen wird erschmolzen, danach wird das Silikatglas zu Glaspartikeln zerkleinert, die Glaspartikel werden mit einer oder mehrerer der nachfolgenden Ionen

- 10 Zn
Ag
Cu
Ce
Ge
Te

- 15 durch einen oder mehrere nachfolgende Verfahrensschritte

- 20 - Ionenaustausch in Salzbadern
- Aufbringen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
- Einbrennen von salzhaltigen Pasten
antimikrobiell ausgerüstet.
- Einbrennen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
- Zerkleinern des Silikatglases zu Glaspartikeln in metallhaltigen, insbesondere wässrigen Lösungen und Suspensionen
antimikrobiell ausgerüstet.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass

die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, eine oder mehrere der nachfolgenden Verbindungen umfassen:

- 5 Ag-Chlorid
- Ag-Nitrat
- Ag-Oxid
- Ag
- Ag-organische Verbindungen
- 10 Ag-anorganische Verbindungen
- Cu-Oxid
- Zn-Oxid
- Zn-Nitrat
- Zn-Chlorid
- 15 Cu-, Zn-organische Verbindungen
- Cu-, Zn-anorganische Verbindungen

20 sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der nachfolgenden Ionen Zn, Ag, Cu, Ce, Ge, in den oberflächennahen Bereichen der Glaspartikel angereichert sind.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers $< 100 \mu\text{m}$, $< 50 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ ist.

30

11. Verwendung von Glaspulvern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Lebensmittelbereich.

12. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Haushalt.
- 5 13. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 in Pharmazie und Biotechnologie.
14. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Pflege.
- 10 15. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Displays.
16. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Medizintechnik.
- 15 17. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich von Krankenhäusern und Praxen.
- 20 18. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 als Glasböden in Kühlgeräten, insbesondere Kühlschränken.
- 25 19. Glaskeramikpulver, wobei das Glaskeramikpulver Glaskeramikpartikel umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaskeramikpartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten
- 30 ZnO
AgO
CuO
CeO₂
GeO₂
TeO₂

enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen der Glaskeramikpartikel angereichert sind.

20. Glaskeramikpulver gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächennahen Bereiche die Komponenten in einer Konzentration > 100 ppm und < 8 Gew.-% enthalten.

21. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsglaszusammensetzung der Glaskeramik in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO ₂	55 - 69
Al ₂ O ₃	19 - 25
P ₂ O ₅	0 - 1,0
TiO ₂	1,0 - 5,0
ZrO ₂	0,5 - 2,5
Li ₂ O	3,0 - 4,0
Na ₂ O	0 - 1,0
K ₂ O	0 - 0,6
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 1,0
MgO	0 - 1,5
CaO	0 - 0,5
SrO	0 - 1,0
BaO	0 - 2,5
Σ CaO + SrO + BaO	0,2 - 3,0
ZnO	1,0 - 2,2

22. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsglaszusammensetzung in der Glaskeramik in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO ₂	66 - 68
Al ₂ O ₃	19 - 25
TiO ₂	2,0 - 3,0
ZrO ₂	1,0 - 2,5

29

Li ₂ O	3,0 – 4,0
Na ₂ O	0 – 1,0
K ₂ O	0 – 0,6
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 1,0
MgO	0 – 1,5
CaO	0 – 0,5
SrO	0 – 1,0
BaO	0 - 1,0
ZnO	0 – 2,0

23. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Partikel des Glaskeramikpulvers < 100 µm, < 50 µm, < 20 µm, vorzugsweise < 5 µm, besonders bevorzugt < 2 µm ist.

24. Glaskeramikpulver nach Anspruch einem der Ansprüche 19 - 23, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel mit einer Größe < 5 µm durch Attrito-Mahlung des Glases in Wasser erhalten werden können.

25. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glaskeramikpulvern umfassend die nachfolgenden Schritte:
es wird ein Ausgangsglas erschmolzen,
danach wird das Ausgangsglas zu einer Glaskeramik keramisiert
danach wird die Glaskeramik zu Glaskeramikpartikeln zerkleinert,
die Glaskeramikpartikel werden mit einer oder mehrerer der nachfolgenden Ionen

Zn
Ag
Cu
Ce
Ge
Te

durch einen oder mehrere nachfolgende Verfahrensschritte

- Ionenaustausch in Salzbädern
 - Aufbringen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
 - Einbrennen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
 - Einbrennen von salzhaltigen Pasten
- 5 - Zerkleinern der Glaskeramik zu Glaskeramikpartikeln in metallhaltigen, insbesondere wässrigen Lösungen und Suspensionen
- antimikrobiell ausgerüstet.
- 10 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, eine oder mehrere der nachfolgenden Verbindungen umfassen:
- 15 Ag-Chlorid
 Ag-Nitrat
 Ag-Oxid
 Ag
 Ag-organische Verbindungen
- 20 Ag-anorganische Verbindungen
 Cu-Oxid
 Zn-Oxid
 Zn-Nitrat
 Zn-Chlorid
- 25 Cu-, Zn-organische Verbindungen
 Cu-, Zn-anorganische Verbindungen
- sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei
- 30 Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der nachfolgenden Ionen Zn, Ag, Cu, Ce, Ge in den oberflächennahen Bereichen der Glaskeramikpartikel angereichert sind.
- 5 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaskeramikpartikel des Glaskeramikpulvers $< 100\ \mu\text{m}$, $< 50\ \mu\text{m}$, $< 20\ \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 5\ \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2\ \mu\text{m}$ ist.
- 10 29. Verwendung von Glaskeramikpulvern mit antimikrobieller Glaskeramikoberfläche hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Lebensmittelbereich.
- 15 30. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Haushalt.
31. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 in Pharmazie und Biotechnologie.
- 20 32. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Pflege.
- 25 33. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Displays.
34. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Medizintechnik.
- 30 35. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich von Krankenhäusern und Praxen.

36. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 als Glasböden in Kühlgeräten, insbesondere Kühlschränken.

Fig.1

Hemmhofftest:

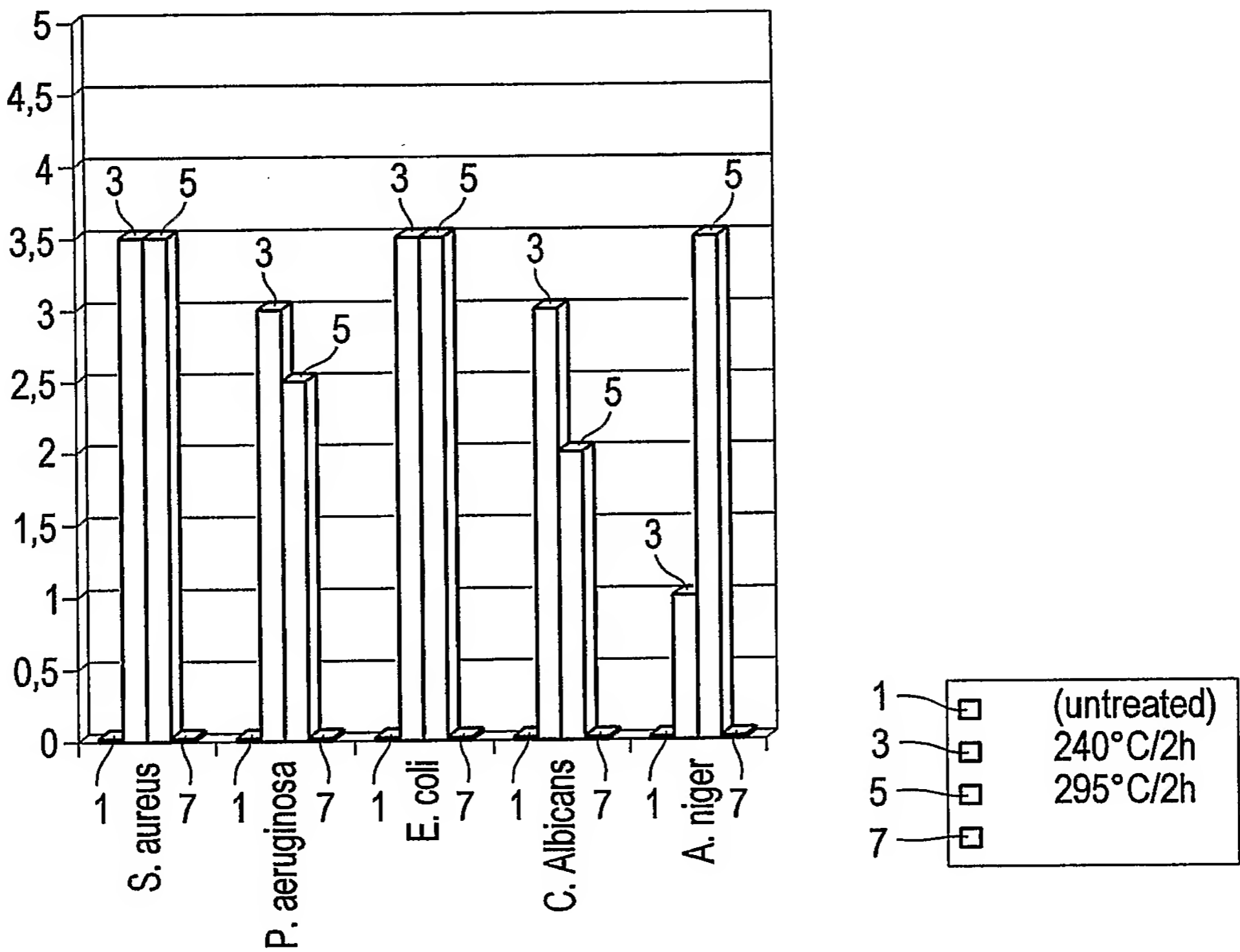


Fig.2

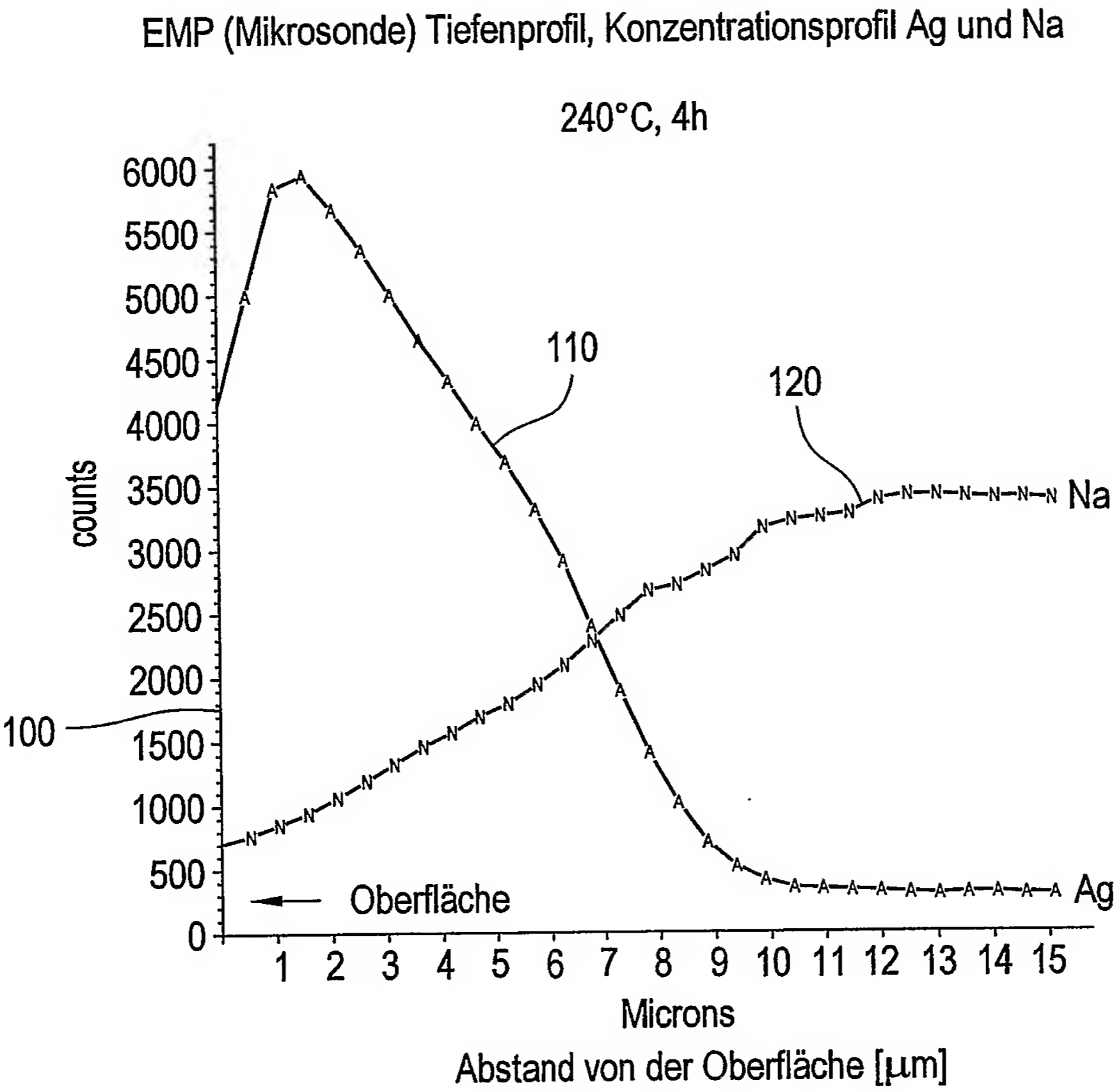
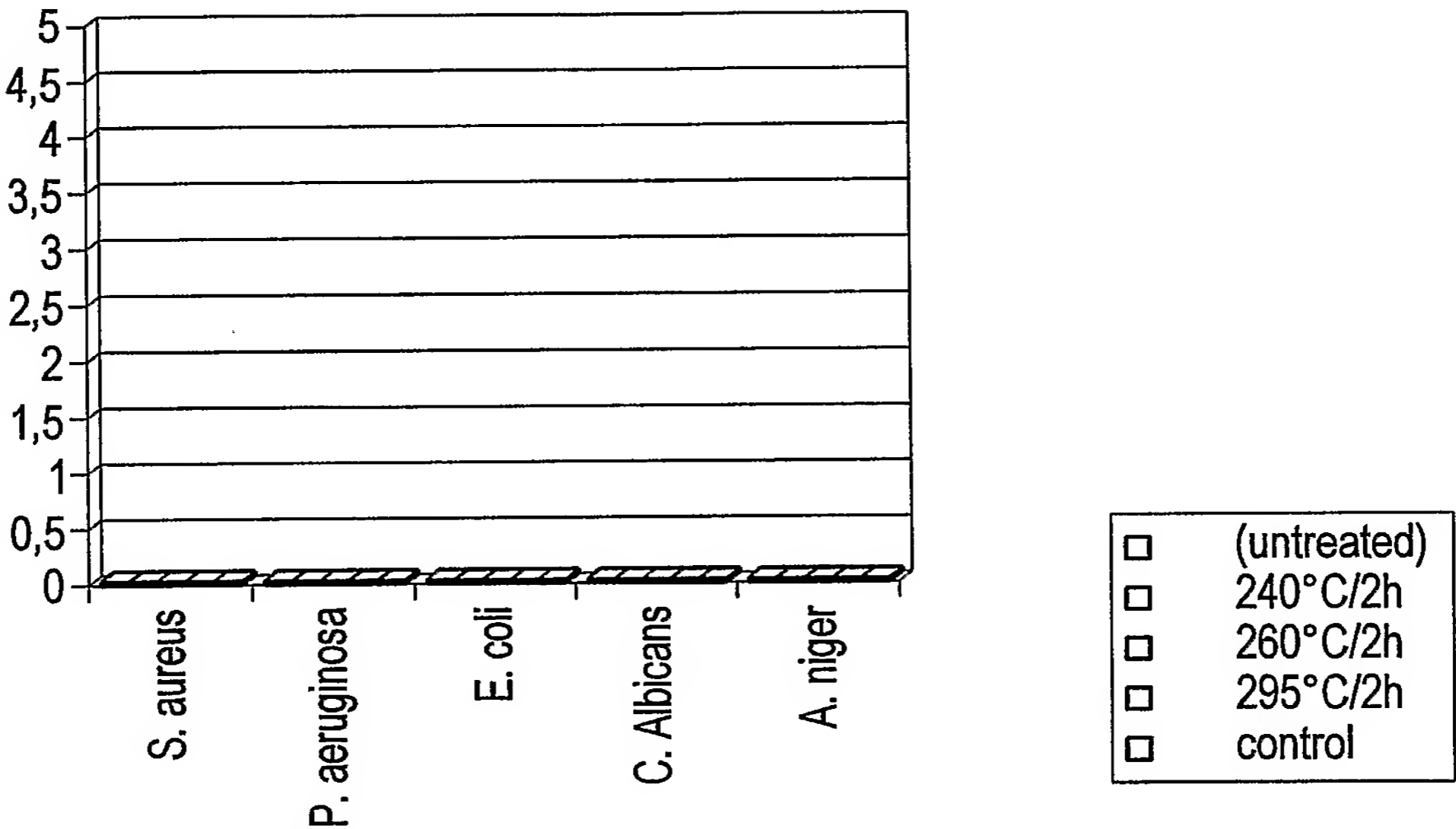


Fig.3

Hemmhoftest:



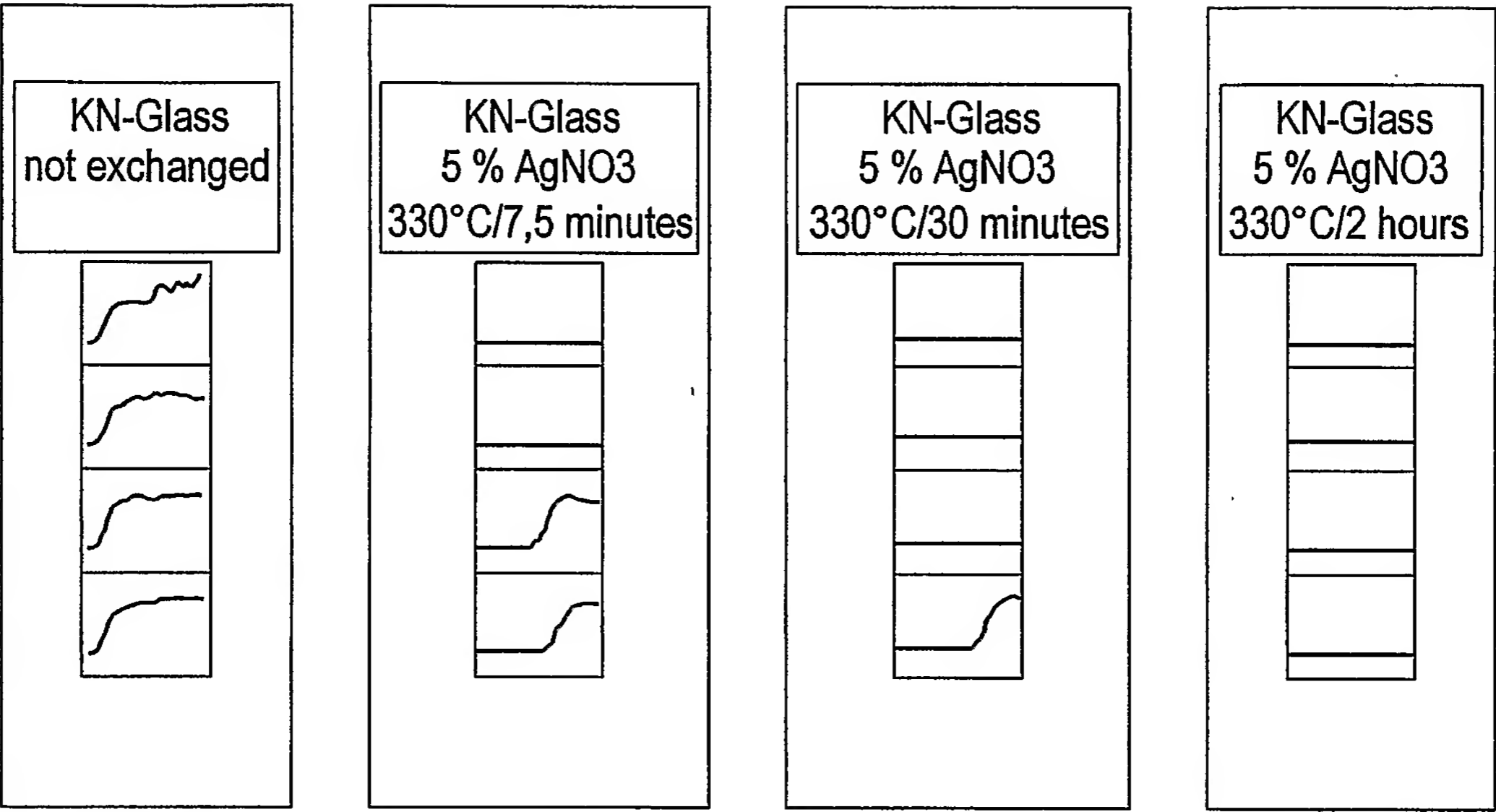


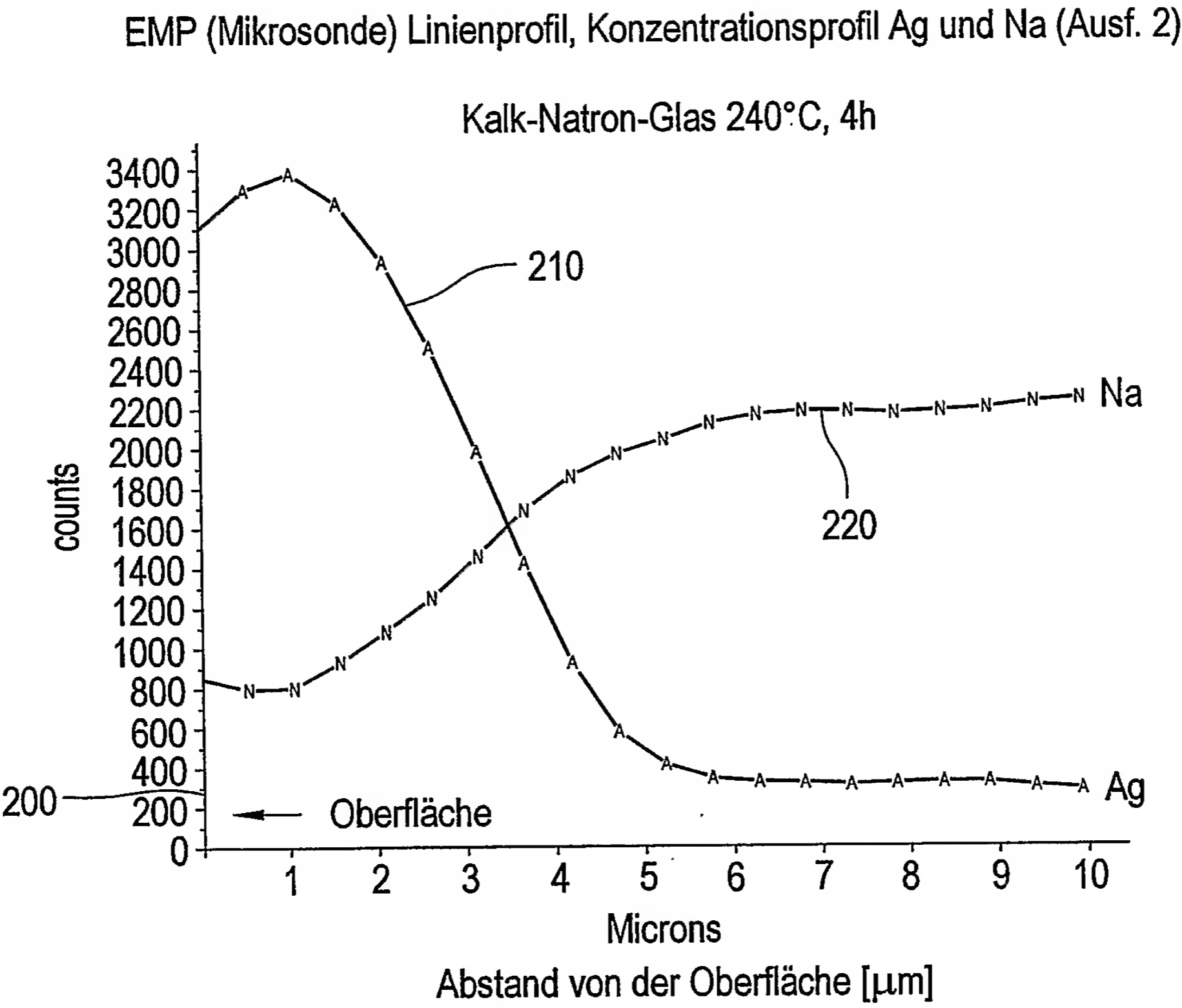
Fig.4a

Fig.4b

Fig.4c

Fig.4d

Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C21/00 A01N59/16 C03C3/087 C03C10/00 C03C12/00
 //(A01N59/16, 59:16, 25:34)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/001604 A1 (YAZAWA TAKAKO ET AL) 3 January 2002 (2002-01-03) figure 3 paragraph '0023! - paragraph '0024! paragraph '0031! - paragraph '0038! paragraph '0043! example 1	1-33
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 19, 5 June 2001 (2001-06-05) -& JP 2001 048595 A (INAX CORP), 20 February 2001 (2001-02-20) abstract ----- -/--	1-36



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2005

Date of mailing of the international search report

07/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010923

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 December 1996 (1996-12-26) -& JP 08 217492 A (SHINKO PANTEC CO LTD), 27 August 1996 (1996-08-27) abstract -----	1-36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -& JP 11 060277 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 2 March 1999 (1999-03-02) abstract -----	19-36
Y	abstract	1-18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 January 2000 (2000-01-31) -& JP 11 278866 A (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD), 12 October 1999 (1999-10-12) abstract -----	1-36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 June 1995 (1995-06-30) -& JP 07 048142 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 21 February 1995 (1995-02-21) abstract -----	1-18
Y	abstract	19-36
P,Y	DE 103 09 826 A (SCHOTT GLAS 'DE!') 23 September 2004 (2004-09-23) the whole document -----	1-36
P,Y	EP 1 449 816 A (GEMTRON CORPORATION) 25 August 2004 (2004-08-25) the whole document -----	1-36
P,X	DI NUNZIO S ET AL: "Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 24, no. 10-11, September 2004 (2004-09), pages 2935-2942, XP004504396 ISSN: 0955-2219 the whole document -----	1-18
P,Y	the whole document	19-36
P,A	WO 2004/076369 A2 (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-ST) 10 September 2004 (2004-09-10) the whole document -----	1-36
-/--		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/010923

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/018495 A1 (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFFUNG TRADING AS SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-ST) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application the whole document	1-6, 11-18
Y	DE 100 17 701 A1 (SCHOTT GLAS) 25 October 2001 (2001-10-25) cited in the application the whole document	19-36
Y	EP 1 170 264 A (SCHOTT GLAS) 9 January 2002 (2002-01-09) cited in the application the whole document	19-36
Y	EP 0 220 333 A (SCHOTT GLASWERKE; CARL-ZEISS-STIFTUNG) 6 May 1987 (1987-05-06) cited in the application the whole document	19-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 158037 A (ASAHI GLASS CO LTD), 16 June 1998 (1998-06-16) abstract	1-36
Y	EP 1 270 527 A (INAX CORPORATION) 2 January 2003 (2003-01-02) the whole document	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 026466 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 30 January 2001 (2001-01-30) abstract	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 053451 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD), 22 February 2000 (2000-02-22) abstract	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) -& JP 11 319042 A (SASAKI GLASS CO LTD), 24 November 1999 (1999-11-24) abstract	1-36

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010923

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) -& JP 10 059788 A (TOKYO YOGYO CO LTD; TOYO TEKUNIKA KK), 3 March 1998 (1998-03-03)	19-36
Y	abstract -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010923

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002001604	A1	03-01-2002	NONE	
JP 2001048595	A	20-02-2001	NONE	
JP 08217492	A	27-08-1996	JP 3026732 B2	27-03-2000
JP 11060277	A	02-03-1999	NONE	
JP 11278866	A	12-10-1999	NONE	
JP 07048142	A	21-02-1995	JP 3428080 B2	22-07-2003
DE 10309826	A	23-09-2004	DE 10309826 A1	23-09-2004
EP 1449816	A	25-08-2004	US 2004166173 A1 CA 2458425 A1 EP 1449816 A1 JP 2004250327 A	26-08-2004 20-08-2004 25-08-2004 09-09-2004
WO 2004076369	A2	10-09-2004	DE 10391069 D2 WO 03082358 A1	27-01-2005 09-10-2003
WO 03018495	A1	06-03-2003	DE 10141117 A1 EP 1419119 A1	13-03-2003 19-05-2004
DE 10017701	A1	25-10-2001	CA 2343420 A1 CN 1326903 A EP 1146018 A1 JP 2001354446 A US 2002023463 A1	08-10-2001 19-12-2001 17-10-2001 25-12-2001 28-02-2002
EP 1170264	A	09-01-2002	EP 1170264 A1 AT 248780 T DE 50003541 D1 ES 2201976 T3 JP 2002179437 A PL 348410 A1 US 2002026932 A1	09-01-2002 15-09-2003 09-10-2003 01-04-2004 26-06-2002 14-01-2002 07-03-2002
EP 0220333	A	06-05-1987	EP 0220333 A1 AT 51214 T CA 1270862 A1 DE 3576682 D1 JP 1896154 C JP 6023077 B JP 62123043 A US 5212122 A	06-05-1987 15-04-1990 26-06-1990 26-04-1990 23-01-1995 30-03-1994 04-06-1987 18-05-1993
JP 10158037	A	16-06-1998	NONE	
EP 1270527	A	02-01-2003	JP 2001199821 A JP 2001261379 A AU 2404301 A EP 1270527 A1 WO 0151426 A1	24-07-2001 26-09-2001 24-07-2001 02-01-2003 19-07-2001
JP 2001026466	A	30-01-2001	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000053451 A	22-02-2000	NONE	
JP 11319042 A	24-11-1999	JP 3453515 B2	06-10-2003
JP 10059788 A	03-03-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010923

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C21/00 A01N59/16 C03C3/087 C03C10/00 C03C12/00
//(A01N59/16,59:16,25:34)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2002/001604 A1 (YAZAWA TAKAKO ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Abbildung 3 Absatz '0023! - Absatz '0024! Absatz '0031! - Absatz '0038! Absatz '0043! Beispiel 1	1-33
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 19, 5. Juni 2001 (2001-06-05) -& JP 2001 048595 A (INAX CORP), 20. Februar 2001 (2001-02-20) Zusammenfassung	1-36

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Somann, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 12, 26. Dezember 1996 (1996-12-26) -& JP 08 217492 A (SHINKO PANTEC CO LTD), 27. August 1996 (1996-08-27) Zusammenfassung -----	1-36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) -& JP 11 060277 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 2. März 1999 (1999-03-02) Zusammenfassung -----	19-36
Y		1-18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 01, 31. Januar 2000 (2000-01-31) -& JP 11 278866 A (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD), 12. Oktober 1999 (1999-10-12) Zusammenfassung -----	1-36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 05, 30. Juni 1995 (1995-06-30) -& JP 07 048142 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 21. Februar 1995 (1995-02-21) Zusammenfassung -----	1-18
Y		19-36
P,Y	DE 103 09 826 A (SCHOTT GLAS 'DE!') 23. September 2004 (2004-09-23) das ganze Dokument -----	1-36
P,Y	EP 1 449 816 A (GEMTRON CORPORATION) 25. August 2004 (2004-08-25) das ganze Dokument -----	1-36
P,X	DI NUNZIO S ET AL: "Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 24, Nr. 10-11, September 2004 (2004-09), Seiten 2935-2942, XP004504396 ISSN: 0955-2219 das ganze Dokument -----	1-18
P,Y		19-36
P,A	WO 2004/076369 A2 (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-ST) 10. September 2004 (2004-09-10) das ganze Dokument -----	1-36
	----- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 03/018495 A1 (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-ST) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6, 11-18
Y	DE 100 17 701 A1 (SCHOTT GLAS) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	19-36
Y	EP 1 170 264 A (SCHOTT GLAS) 9. Januar 2002 (2002-01-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	19-36
Y	EP 0 220 333 A (SCHOTT GLASWERKE; CARL-ZEISS-STIFTUNG) 6. Mai 1987 (1987-05-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	19-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 158037 A (ASAHI GLASS CO LTD), 16. Juni 1998 (1998-06-16) Zusammenfassung -----	1-36
Y	EP 1 270 527 A (INAX CORPORATION) 2. Januar 2003 (2003-01-02) das ganze Dokument -----	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 026466 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 30. Januar 2001 (2001-01-30) Zusammenfassung -----	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 053451 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD), 22. Februar 2000 (2000-02-22) Zusammenfassung -----	1-36
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) -& JP 11 319042 A (SASAKI GLASS CO LTD), 24. November 1999 (1999-11-24) Zusammenfassung -----	1-36
	----- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) -& JP 10 059788 A (TOKYO YOGYO CO LTD; TOYO TEKUNIKA KK), 3. März 1998 (1998-03-03)	19-36
Y	Zusammenfassung -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010923

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002001604 A1	03-01-2002	KEINE	
JP 2001048595 A	20-02-2001	KEINE	
JP 08217492 A	27-08-1996	JP 3026732 B2	27-03-2000
JP 11060277 A	02-03-1999	KEINE	
JP 11278866 A	12-10-1999	KEINE	
JP 07048142 A	21-02-1995	JP 3428080 B2	22-07-2003
DE 10309826 A	23-09-2004	DE 10309826 A1	23-09-2004
EP 1449816 A	25-08-2004	US 2004166173 A1	26-08-2004
		CA 2458425 A1	20-08-2004
		EP 1449816 A1	25-08-2004
		JP 2004250327 A	09-09-2004
WO 2004076369 A2	10-09-2004	DE 10391069 D2	27-01-2005
		WO 03082358 A1	09-10-2003
WO 03018495 A1	06-03-2003	DE 10141117 A1	13-03-2003
		EP 1419119 A1	19-05-2004
DE 10017701 A1	25-10-2001	CA 2343420 A1	08-10-2001
		CN 1326903 A	19-12-2001
		EP 1146018 A1	17-10-2001
		JP 2001354446 A	25-12-2001
		US 2002023463 A1	28-02-2002
EP 1170264 A	09-01-2002	EP 1170264 A1	09-01-2002
		AT 248780 T	15-09-2003
		DE 50003541 D1	09-10-2003
		ES 2201976 T3	01-04-2004
		JP 2002179437 A	26-06-2002
		PL 348410 A1	14-01-2002
		US 2002026932 A1	07-03-2002
EP 0220333 A	06-05-1987	EP 0220333 A1	06-05-1987
		AT 51214 T	15-04-1990
		CA 1270862 A1	26-06-1990
		DE 3576682 D1	26-04-1990
		JP 1896154 C	23-01-1995
		JP 6023077 B	30-03-1994
		JP 62123043 A	04-06-1987
		US 5212122 A	18-05-1993
JP 10158037 A	16-06-1998	KEINE	
EP 1270527 A	02-01-2003	JP 2001199821 A	24-07-2001
		JP 2001261379 A	26-09-2001
		AU 2404301 A	24-07-2001
		EP 1270527 A1	02-01-2003
		WO 0151426 A1	19-07-2001
JP 2001026466 A	30-01-2001	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010923

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2000053451	A	22-02-2000	KEINE		
JP 11319042	A	24-11-1999	JP	3453515 B2	06-10-2003
JP 10059788	A	03-03-1998	KEINE		